

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-136978

(43)Date of publication of application : 26.10.1981

(51)Int.Cl.

C23F 7/00
B05D 3/10

(21)Application number : 55-037543

(71)Applicant : SHOWA ALUM IND KK

(22)Date of filing : 26.03.1980

(72)Inventor : FUJIMOTO TAKESHI
KIYAMA AKIO

(54) CHEMICALLY TREATING SOLUTION FOR ALUMINUM OR ALUMINUM ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a corrosion resistant coat on Al or its alloy at a low temp. in a short time by using an aqueous soln. contg. a vanadium compound as a principal component as a chemically treating soln. for Al or its alloy.

CONSTITUTION: This chemically treating soln. for Al or its alloy contains a vanadium compound such as NaVO_3 as an effective component at \geq about 0.005mol/l concn., and it is used at about 3W10pH. By adding titanium salt, zirconium salt, zinc salt or the like to the soln. as a formed coat treating aid, the corrosion resistance of a coat is enhanced. A silicofluoride compound may be added to improve the corrosion resistance, and when it is added in combination with permanganate, the soln. has an elongated life. The toxicity of this soln. is low. and the treatment of waste water is simplified.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—136978

⑬ Int. Cl.³
C 23 F 7/00
B 05 D 3/10

識別記号

庁内整理番号
7537—4K
7048—4F

⑭ 公開 昭和56年(1981)10月26日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ アルミニウムまたはアルミニウム合金の化成
処理液

⑯ 特 願 昭55—37543

⑰ 出 願 昭55(1980)3月26日

⑱ 発 明 者 藤本健

東京都世田谷区玉川4丁目19番

地14号

⑲ 発 明 者 木山晃男

川崎市高津区北見方604番地

⑳ 出 願 人 昭和軽金属株式会社

東京都港区芝公園一丁目7番13
号

㉑ 代 理 人 弁理士 青木朗

外3名

明 細 書

1. 発明の名称

アルミニウムまたはアルミニウム合金の化成処理液

2. 特許請求の範囲

1. パナジウム化合物を含む水溶液より成ることを特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金の化成処理液。

2. パナジウム化合物と、チタニウム塩、ジルコニウム塩および亜鉛塩の群から選定された少なくとも一種の化合物とを含む水溶液より成ることを特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金の化成処理液。

3. パナジウム化合物と、ケイ酸化合物および必要に応じてマンガン酸塩とを含む水溶液より成ることを特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金の化成処理液。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアルミニウムまたはアルミニウム合金の化成処理液に関する。アルミニウムまたはアルミニウム合金の防食及び腐蝕下地を目的としてアルミニウムま

たはアルミニウム合金を化成処理することは従来から知られており、例えばクロム酸塩、リン酸クロム酸塩、リン酸亜鉛塩などの無機系化成処理液やアミンなどの有機系化成処理液が使用されている。これらの中で、アミン類の水溶液を処理液とするペーマイト処理法とクロム酸系およびリン酸-クロム酸系水溶液を用いる化成処理法が主として工業的に使用されている。

しかしながら、ペーマイト処理法はアルミニウムまたはその合金を約90℃以上の高温で加熱水又は水蒸気と接触させることによって表面にペーマイト皮膜を生成させる方法であるが、この方法には、約90℃以上という高い処理温度が必要でしかも処理時間が約10分以上と比較的長上に化成処理液中のケイ酸イオン、硫酸イオン等の存在を極度に忌避するなど液の純度の制約が厳しいという欠点があり、更にこのペーマイト処理法による皮膜はその耐食性が必ずしも十分ではないという問題がある。特に高ケイ酸アルミニウム合金の場合、ペーマイト皮膜はほとんど生成せず、耐

食性が非常に悪い。

一方、クロム酸系およびリン酸クロム酸系水溶液による化成皮膜処理法は、クロム酸を主成分とする処理液にアルミニウム又はその合金を浸漬してその表面に耐食性の良好な酸化皮膜を生成させる方法であるが、これらの処理液中には有害なクロムイオンもしくはリン酸イオンが含まれ、またとくに促進型クロム酸塩皮膜処理においては促進剤のフェリシアン化物が添加されるため、廃液処理に多大の負担を要することは勿論のこと、更にその使用が事実上難しくなりつつある。

従って、本発明者等はかかる従来のアルミニウム又はその合金の化成皮膜処理方法の問題点を排除し、低毒性で廃液処理を簡素化でき、更に少なくとも従来のクロム酸系およびリン酸クロム酸系水溶液による皮膜の耐食性に匹敵する耐食性をもつ皮膜を与える化成処理液を開発すべく鋭意研究を進めた結果、バナジウム化合物を主成分として含む水溶液を化成処理液として用いることにより低温かつ短時間で耐食性の良好な皮膜をアルミニ

ウム又はアルミニウム合金の表面がエッチングされて皮膜が生成しないので好ましくない。なお、化成処理液のpHの調整は、リン酸、硫酸、硝酸又は醋酸などの一般的な無機又は有機酸を添加して実施することができる。

上述の如く、本発明者等はバナジウム化合物を有効成分として含む化成処理水溶液を用いることによって低毒性で廃液処理が簡素化され、しかも従来の化成処理皮膜と同等の皮膜をアルミニウム又はその合金の表面に形成せしめ得ることを見出したが、更に好ましくは、この化成処理液中にチタニウム塩、ジルコニウム塩および亜鉛塩のいずれかから選定された少なくとも一種の化合物を化成皮膜処理助剤として添加することにより、低毒性で廃液処理が簡素化されると同時に与えられる皮膜の耐食性が従来の化成処理皮膜に比して著しく改良されることを見出した。

かかる化成処理液中に化成皮膜処理助剤として配合されるチタニウム塩としては、例えば、硫酸チタン、塩化チタン、臭化チタン、ヨウ化チタン、

ウム又はその合金に生成せしめ得ることを見出し本発明をするに至った。

本発明の化成処理液に有効成分として使用されるバナジウム化合物としては、例えば、五酸化バナジウムなどのバナジウム酸化物、バナジン酸アンモニウム、バナジン酸ナトリウムなどのバナジン酸塩、硫酸バナジル、シュウ酸バナジルなどのバナジル塩をあげることができる。これらのバナジウム化合物の中でバナジン酸ナトリウム、バナジン酸アンモニウムなどのバナジン酸塩が特に好ましい。本発明に従った化成処理液中のバナジウム化合物の好ましい濃度は約0.0005モル/ℓ以上、更に好ましくは0.01～0.1モル/ℓであり、化成処理液の好ましいpHは約3～10、更に好ましくは4.5～7.5である。化成処理液中のバナジウム化合物の濃度が0.0005モル/ℓ未満では生成する皮膜が薄いため耐食性が十分でなく、また0.1モル/ℓを超えても耐食性の改良効果が飽和してしまうので経済的でない。一方、化成処理液のpHが3未満になったり、10を超えたりすると、

弗化チタンナトリウム、弗化チタンカリウム、シュウ酸チタンカリウムなどの任意のチタニウム塩を使用することができ、これらの中で硫酸チタン、弗化チタンカリウムおよび弗化チタンナトリウムが被膜の耐食性の点から特に好ましい。

本発明の好ましい態様において化成処理液中に化成皮膜処理助剤として添加されるジルコニウム塩としては、例えば硫酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、弗化ジルコニウムナトリウム、弗化ジルコニウムカリウムなどの任意のジルコニウム塩を使用することができ、これらの中で弗化ジルコニウムナトリウムおよび弗化ジルコニウムカリウムが被膜の耐食性の点から特に好ましい。

本発明の好ましい態様において化成処理液中に化成皮膜処理助剤として配合される亜鉛塩としては、例えば、弗化亜鉛、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、リン酸亜鉛などの任意の亜鉛塩を使用することができ、これらの中で弗化亜鉛が皮膜の耐食性の点から特に好ましい。

本発明の好ましい態様においてバナジウム化合

物含有化成処理液中に化成皮膜処理助剤として添加されるチタニウム塩、ジルコニウム塩及び／又は亜鉛塩の濃度は、一般には約 $0.0005 \sim$ 約 0.1 mol/L 、好ましくは $0.005 \sim 0.03 \text{ mol/L}$ とする。化成処理液中のこれらの助剤濃度が 0.0005 mol/L 未満の場合には助剤の添加効果がほとんど認められず、逆に 0.1 mol/L を超えても助剤の添加による化成処理被膜の耐食性の改良効果が飽和してしまうので経済的でない。化成処理液の好ましい pH は約 $3 \sim 10$ 、更に好ましくは $4.5 \sim 6.5$ である。

更に本発明者等はバナジウム化合物を含む化成処理液中にケイ酸化化合物を化成皮膜処理助剤として添加することによっても低毒性の化成処理液の使用によって耐食性の改良された皮膜が得られることを見出した。

かかる化成処理液中に配合されるケイ酸化化合物としては、例えばケイ酸化ナトリウム、ケイ酸化カリウム、ケイ酸化水素酸などの任意のケイ酸化化合物を使用することができ、特にケイ酸化ナトリウムが取扱いの点から好ましい。ケイ酸化化

少な過ぎる場合には化成処理液の寿命の延長効果が顕著でなく、反対に多過ぎてもそれ以上の効果はなく経済的でない。

本発明に従った化成処理液を用いて化成処理することができるアルミニウム又はアルミニウム合金としては、例えば純アルミニウム (JISA 1100 相当) 又はアルミニウム-銅系合金、アルミニウム-マンガン系合金、アルミニウム-ケイ素系合金、アルミニウム-マグネシウム系合金、アルミニウム-マグネシウム-ケイ素系合金、アルミニウム-亜鉛系合金、アルミニウム-亜鉛-マグネシウム系合金などの様々なアルミニウム合金をあげることができ、これらは板材、箔、棒、線、管、鋳材などの成形材や溶接材または切削製品などの任意の形で処理することができる。

本発明の化成処理液を用いる化成処理方法について簡単に説明すれば、処理条件は処理液により若干異なるが、アルミニウム又はアルミニウム合金を、本発明の化成処理液中に、 $25^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ の温度で $1 \sim 20$ 分間、

化合物の添加量は化成処理液 1 L 当たり約 $0.001 \sim$ 約 0.1 mol 、好ましくは $0.005 \sim 0.03 \text{ mol}$ である。ケイ酸化化合物の添加量が 0.001 mol/L 未満では膜の耐食性の改良効果が顕著ではなく、逆に 0.1 mol/L を超えても膜の耐食性改良効果が飽和するので経済的でない。化成処理液の pH は好ましくは約 $3 \sim 10$ 、更に好ましくは $3 \sim 6$ である。

このバナジウム化合物およびケイ酸化化合物を含む化成処理液には必要に応じて更に過マンガン酸塩を添加することができ、過マンガン酸塩の添加により化成処理液の有効寿命、即ち例えばアルミニウム又はアルミニウム合金を浸漬する処理浴の交換又は更新時間を著しく延ばすことができる。化成処理液中に添加される過マンガン酸塩としては、例えば、過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウム、過マンガン酸カルシウムなどの任意の過マンガン酸塩を使用することができる。過マンガン酸塩の液中濃度としては約 $0.001 \sim$ 約 0.1 mol/L が好ましく、更に好ましくは $0.005 \sim 0.05 \text{ mol/L}$ である。過マンガン酸塩の濃度が

好ましくは $3 \sim 5$ 分間浸漬して処理を行う。処理温度が低い場合は、処理時間を長く、処理温度が高い場合は、処理時間を短くする。

本発明の化成処理液を用いる化成処理を施す事によって得られる皮膜の耐食性は極めて優れており、従来のクロム酸系又はリン酸-クロム酸系皮膜と同等もしくはそれを超えるものである。

皮膜の膜厚は添加する助剤により異なるが、約 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度である。本皮膜を塗装などの下地処理として使うときは、膜厚を薄くし、耐食皮膜として使うときは、膜厚を厚くする。

また、前述の如く、本発明の化成処理液は防食剤として毒性の強いクロム系化合物に代えてバナジウム化合物を用いているため化成処理液の廃処理が極めて簡便化されるという特徴をもつ。本発明の化成処理液の廃液は、公知のイオン交換法などにより簡易に処理することができる。

以上の通り、バナジウム化合物を含む本発明の化成処理液は廃液処理を簡便化することができ、しかもこの化成処理液を用いてアルミニウム又は

アルミニウム合金を化成処理することによって得られる皮膜の耐食性は従来のクロム酸系およびリン酸クロム酸系化成処理皮膜と同程度もしくはそれ以上であり、特にバナジウム化合物と共にチタニウム塩、ジルコニウム塩及び／又は亜鉛塩を使用した場合には従来公知の化成処理皮膜に比しその耐食性が著しく改良され、またバナジウム化合物と共にケイ酸化合物を用いた場合には生成化成皮膜の耐食性が従来公知のものに比して改良されると共にこれに更に過マンガン酸塩を併用することによって化成処理液の寿命を延長することができるという効果が達せられる。

以下、本発明の実施例及び比較例に従って更に具体的に説明するが、本発明の技術的範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。なお例中「%」は特にことわらない限り「重量%」を示す。

実施例1および比較例1

JIS A 1100 の組成を有するアルミニウム板(寸法: 50 mm × 100 mm × 1 mm) を 5 % NaOH

水溶液中において 45℃ で 3 分間脱脂し、水洗後 1.0 % HNO₃ 水溶液中において室温で 3 分間デスマットし更に水洗乾燥して化成処理用試験片とした。

このようにして前処理したアルミニウム試験片を用いて第 1 表に示した化成処理液および処理条件で化成処理試験を行なった。

得られた化成処理皮膜の耐食性を JIS H 8601 に準拠した塩水噴霧試験および JIS H-8681 に準拠したキヤス耐食性試験により評価した。結果は第 2 表に示す。なお、塩水噴霧試験およびキヤス耐食性試験条件は次の通りである。

(1) 塩水噴霧試験条件

噴霧液: 5.0 % NaCl 水溶液 (pH=7.0)

噴霧室温度: 35 ± 2℃

噴霧時間: 500 時間

(2) キヤス試験条件

噴霧液: 5.0 % NaCl + 0.026 % CuCl₂ · 2H₂O + CH₃COOH
(水溶液 pH を 3.0 にする量)

噴霧室温度: 50 ± 1℃

試験時間: 8 時間

第 1 表

試片	化成処理液組成 (mol/L)	pH	処理温度	処理時間
1	NaVO ₃ (0.0001)	7.0	80℃	5分
2	NaVO ₃ (0.02)	7.1	80℃	5分
3	NaVO ₃ (0.1)	7.2	80℃	5分
4	NaVO ₃ (0.02) + H ₃ PO ₄	2.0	80℃	5分
5	NaVO ₃ (0.02) + H ₃ PO ₄	4.0	80℃	5分
6	NaVO ₃ (0.02) + NaOH	11.0	80℃	5分
7	NaVO ₃ (0.02) + Na ₂ SiF ₆ (0.001)	7.0	80℃	5分
8	NaVO ₃ (0.02) + Na ₂ SiF ₆ (0.01)	5.0	80℃	5分
9	NaVO ₃ (0.02) + Na ₂ SiF ₆ (0.1)	4.5	80℃	5分
10 ^{※1}	NaVO ₃ (0.02) + Na ₂ SiF ₆ (0.01) + KMnO ₄ (0.001)	5.0	80℃	5分
11 ^{※2}	NaVO ₃ (0.02) + Na ₂ SiF ₆ (0.01) + KMnO ₄ (0.01)	5.0	80℃	5分
12 ^{※3}	NaVO ₃ (0.02) + Na ₂ SiF ₆ (0.01) + KMnO ₄ (0.1)	5.0	80℃	5分
13	NaVO ₃ (0.02) + K ₂ TiF ₆ (0.0001)	7.0	80℃	5分
14	NaVO ₃ (0.02) + K ₂ TiF ₆ (0.01)	5.2	80℃	5分
15	NaVO ₃ (0.02) + K ₂ TiF ₆ (0.1)	5.0	80℃	5分
16	NaVO ₃ (0.02) + ZnF ₂ (0.0001)	7.0	80℃	5分
17	NaVO ₃ (0.02) + ZnF ₂ (0.01)	5.0	80℃	5分
18	NaVO ₃ (0.02) + ZnF ₂ (0.1)	5.5	80℃	5分
19	NaVO ₃ (0.02) + Na ₂ ZrF ₆ (0.0001)	7.0	80℃	5分
20	NaVO ₃ (0.02) + Na ₂ ZrF ₆ (0.01)	5.5	80℃	5分
21	NaVO ₃ (0.02) + Na ₂ ZrF ₆ (0.1)	5.0	80℃	5分
22 ^{※4}	トリエタノールアミン ^{※5} (3g/L)	10.3	100℃	20分
23 ^{※5}	ボンテライト 723 ^{※6}	2.0	40℃	5分
24 ^{※6}	無処理	-	-	-

※1 常法ベーマイト処理

※2 クロメート処理 (ボンテライト 723 は日本ペーカー株式会社製)

※3 比較例

※4 NaVO₃ 及び Na₂SiF₆ 水溶液を老化せしめた後 KMnO₄ を添加して調製。

第 2 表

試 片	塩水噴霧試験結果 ^{※1}	キャス耐食性試験結果 ^{※2}
1	1	5
2	3	7
3	3	7
4	2	5
5	4	8
6	2	5
7	3	7
8	5	9
9	5	9
10	3	7
11	5	9
12	5	9
13	3	7
14	5	9
15	5	9
16	3	7
17	5	9.5
18	5	9.5
19	3	7
20	5	9
21	5	9
22 ^{※3}	2	7
23 ^{※3}	4	9
24 ^{※3}	1	5

※1 (1) 著しい腐食 (腐食生成物が全面に多量付着)

2 1-3の中間

3 中程度腐食 (腐食生成物が少量付着)

4 3-5の中間

5 腐食全くなし (表面変化なし)

※2 レイティングナンバー

※3 比較例

実施例 2

JIS A 3003 (Al-Mn系), JIS A 4032 (Al-Si-Cu-Mg系), JIS A 5052 (Al-Mg-Cr系) 及び JIS A 6063 (Al-Si-Mg系) の組成を有するアルミニウム合金板 (寸法: 巾50mm×長さ100mm×厚さ1mm) を実施例1と同様の方法で前処理を行った。

この様にして前処理したアルミニウム試験片を用いて、化成処理をし、皮膜の耐食性を JISH8601 に準拠した塩水噴霧試験により評価した。結果を化成処理条件とともに第3表に示す。なお、塩水噴霧試験の条件は実施例1と同様とした。

以下余白

第 3 表

系	合金の種類	化成処理液組成	処理温度・時間	浸水破壊試験結果
本発明例	1 A3003	NH_4VO_3 (0.05mol/L) + TiSO_4 (0.05mol/L)	60°C×10分	5
	2 A4032	,	,	5
	3 A5052	,	,	5
	4 A6063	,	,	5
	5 A3003	+ ZnCl_2 (0.05mol/L)	60°C×10分	4
	6 A4032	,	,	4
	7 A5052	,	,	5
	8 A6063	,	,	5
	9 A3003	VOSO_4 (0.05mol/L) + $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ (0.05mol/L)	60°C×10分	4
	10 A4032	,	,	4
	11 A5052	,	,	5
	12 A6063	,	,	5
	13 A3003	+ K_2SiF_6 (0.05mol/L)	60°C×10分	4
	14 A4032	,	,	4
	15 A5052	,	,	4
	16 A6063	,	,	4
比較例	17 A3003	トリエタノール・アミン [*] (3g/L)	100°C×20分	2
	18 A4032	,	,	1
	19 A5052	,	,	2
	20 A6063	,	,	2
	21 A3003	ボンデライト723 ^{**}	40°C×5分	4
	22 A4032	,	,	4
	23 A5052	,	,	4
	24 A6063	,	,	4
	25 A3003	無処理	-	1
	26 A4032	,	-	1
	27 A5052	,	-	1
	28 A6063	,	-	1

*1: 常法ペーマイト処理

**2: クロメート処理

***: 第2表例に参照